

(Translation)

(19) Korean Industrial Property Office(KR)

(12) Publication of Patent (B1)

(51) C21D 1/68

(43) Publication Date. August 7, 1991

(65) Publication No. 10-1991-0012276

(21) Application No.	10-1989-0019990
(22) Application Date.	December 28, 1989
(73) Patentee	POSCO Research Institute of Industrial Science & Technology
(72) Inventors	CHOI, Kyu Seung

(54) Title of Invention

Annealing separator for a grain oriented electrical steel sheet having a high magnetic flux density

The present invention relates an annealing separator for a grain oriented electrical steel sheet, in which is coated on the decarburization-annealed steel sheet after decarburization-annealing during high temperature annealing for the prevention of the sticking of coil, the formation of glass film, and the facilitation of desulfurization.

The annealing separator according to the present invention comprises low active MgO or optionally containing RiO_2 :5.0% or less and B compound:0.5% or less; and said MgO having the citric activity of 100~200 seconds. The annealing separator is coated on the decarburization-annealed steel comprising, in weight%, Si:2.8~3.2%, Mn:0.040~0.120%, S:0.010~0.030%, N:0.005~0.020%, Al:0.010~0.050%, C:0.020~0.150%, the remainder of Fe.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl. 5
C21D 1/68

(45) 공고일자 1992년11월21일
(11) 공고번호 특1992-0010227
(24) 등록일자

(21) 출원번호	특1989-0019990	(65) 공개번호	특1991-0012276
(22) 출원일자	1989년12월28일	(43) 공개일자	1991년08월07일
(73) 특허권자	포항종합제철 주식회사 정영식 경상북도 포항시 괴동동 1번지 재단법인 산업과학기술연구소 박태준 경상북도 포항시 효자동 산 32번지		
(72) 발명자	최규승 경상북도 포항시 지곡동 인화아파트 3-105		
(74) 대리인	전준함		
심사관 : 홍성철 (책자공보 제3050호)			

(54) 고자속밀도 방향성 전기강판의 소둔분리도포제

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭] 고자속밀도 방향성 전기강판의 소둔분리도포제 [발명의 상세한 설명] 본 발명은 방향성 전기강판의 고온소둔시 코일 간의 접착방지, 유리질 절연피막 형성, 소재의 탈황촉진등의 목적으로 탈탄소둔직후 탈탄소둔탄에 도포되는 방향성 전기강판의 소둔분리도포제에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 저 A1 함유고자속밀도 방향성 전기강판에서도 우수한 자기적 성질 및 표면 품질 특성을 부여하는 고자속밀도 방향성 전기강판의 소둔분리에 관한 것이다.

방향성 전기강판에서 소둔분리제는 열간압연 및 냉간압연후 고온소둔시 코일간의 접착(sticking)방지, 유리질절연피막(glass film) 형성, 소재의 탈황촉진등의 목적으로 탈탄소둔직후 탈탄소둔탄에 도포된다.

이때, 소둔분리제의 주성분인 MgO는 소재표면의 산화층인 SiO₂ 및 일부 FeO 계층의 산화물과 반응하여 소지금속과의 사이에 다소 불균일한 형상을 갖는 포스테라이트(2MgO·SiO₂)의 절연 피막층을 형성하는데, 이때 형성된 포스테라이트의 성상에 따라 최종 제품의 자성과 표면품질특성 즉 절연성, 밀착성, 표면조도, 외관 현상등 제품의 품질이 큰 영향을 받는다.

따라서 최적특성을 갖는 유리질절연피막을 형성시키기 위해서 많은 공지의 기술들이 제안되고 있으며 그중 소둔분리제의 조성이나 특성에 관한 것으로는 분말입도나 밀도등 특정한 성질을 갖는 MgO 선정, 특수한 화합물을 보조제로 첨가 혼합하는 방법, MgO 도포공정을 특수한 조건으로 제어관리하는 기법등이 검토되고 있다.

소둔분리제의 소정에 있어서는 고자속밀도 전기강판을 제조시 어떤 결정립의 성장억제제(이하, "입성장억제제"라 칭함)를 갖는 방법을 채택하느냐에 따라서 달라지며, 통상 AlN계와, MnS, Se, B, N계로 대별할 수 있는데, 여기서는 본 발명의 대상이 되는 AlN 계 소재를 대상으로 설명한다.

이 계는 규소강(전기강판의 출발소재로 사용되는 강)의 성분조절시 입성장 억제제로 Al성분과 N성분을 투입하여 전체의 조성물 맞추후 후속공정에 들어간다.

이때 Al성분을 통상 0.025~0.045%로 관리되고 N성분은 통상 0.001~0.05%정도로 관리한다.

그러나 규소강에 함유되어 있는 Al 성분이 예상관리범위보다 낮을 때에는 후속처리공정을 다른 어떠한 방법으로 관리하여도 통상 고자속밀도급인 B10 기준으로 1.88Tesla 이상의 자성값을 얻을 수 없다.

따라서 이럴때에는 저자속밀도급인 일반방향성 제품으로 변환시키거나, 스트랩처리로 폐기처분한 불가피하므로 규소강의 성분적 중 여부가 생산제조비에 차지하는 비율이 굉장히 커지고 있다.

따라서 저 Al 성분의 스라브를 어떤 후공정을 거쳐서 정상제품의 고자속밀도급을 얻을 수 없을까 각 제조사마다 심혈을 기울이고

있는 실정이다.

또하나의 문제점은 정상적인 Al 성분의 열간스라브를 후속제조공정으로 처리하여도 통상 사용되는 소둔분리제인 구연산활성화도 50~70초 정도인 고풍성 MgO를 주성분으로 사용시 이후 형성되는 유리질 절연피막층의 위치별 부위별 피막특성중 특히 절연성, 밀착성등이 큰 편차를 나타내 품질의 불균일성이 심하며 또 이 불균일성을 제품의 자기적 특성을 열화시키는 요인이 되므로 소둔분리제의 조성 최적화에 의한 유리질절연피막 형성의 향상은 모든 제조사의 큰 관심거리의 하나로 대두되고 있는 실정이다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 공지의 기술에서는 규속강의 성분조절시 저 Al 조성의 경우 후속 처리 공정용 변화시켜 대부분 일반 방향성 제품으로의 전환을 하고, 그라스피막의 특성향상을 위해서는 TiO_2 , H_3BO_3 등의 보조제를 첨가하여 혼합사용하거나, 공정중 MgO의 LOI를 저점관리, 입도크기, 밀도등 자체특성개선등의 관리기법을 등원하고 있으나 아직도 각제조사마다 문제점으로 남아있는 실정이다.

따라서, 본 발명은 저 Al 함유 고자속밀도방향성 전기강판에서도 우수한 자기적성질 및 표면품질특성을 얻기 위하여 탈탄소온공정 후 행하는 도포제로서 적절한 구연산활성도를 갖는 MgO 또는 여기에 TiO_2 나 B 화합물의 보조제를 첨가한 소둔분리제를 제공하고 자하는데, 그 목적이 있다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 중량%로 Si : 2.8~3.2%, Mn : 0.040~0.120%, S : 0.010~0.030, N : 0.0050~0.020%, Al : 0.010~0.050%, C : 0.020~0.150%, 잔부 Fe 및 기타 불가피하게 혼입하는 소량의 불순물로 조성되는 규소강(고자속 밀도급 방향성전기강판)을 통상의 방법으로 열간압연과 냉간압연을 거친후 탈탄소온한 소둔판에 도포되며, 그 조성이 구연산활성도가 100~200초인 저활성 MgO 단독 또는 여기에 5.0% 이하의 TiO

$_2$ 및 0.5% 이하의 B화합물과 같은 보조제를 단독 또는 복합적으로 첨가하여 이루어진 고자속밀도방향성 전기강판의 소둔분리제에 관한 것이며, 본 발명의 소둔분리제는 탈탄소온판에 도포하므로써 우수한 유리질절연피막을 형성시켜 표면품질을 향상시킴과 동시에, 규소강의 Al 성분이 0.010~0.020% 정도로 관리기준보다 낮은 범위에서도 고자속밀도급(B10 기준으로 1.88Tesla 이상) 방향성 전기강판을 제조할 수 있다.

소둔분리제로 사용하는 MgO의 상기 화학적수화특성은 대부분 미국특허 3,841,925호에서 제시하는 방법인 구연산용액에 의한 활성화도(Citric Acid Activity : 이하 CAA라함)로 평가하는데, 이 방법은 0.4N 구연산 용액에서 MgO가 $Mg(OH)$

$_2$ 로 수화되는데 걸리는 시간을 초로 나타내는 것으로, 전기강판제조사에서 통상 사용되는 MgO는 50~90초의 활성도를 가진 고풍성 MgO이다.

이 고풍성급 MgO는 도포공정에서 물과의 혼합시 빨리 수화되어 $Mg(OH)_2$ 로 변화되며, 이후 $Mg(OH)_2$ 상태로 반응된 수분은 고온 소둔공정에서 분해되어 수분을 방출하여 소재표면에 FeO 계층의 산화층을 형성시킬뿐만 아니라 소재의 표면부위에 있는 Al 성분을 쉽게 산화시킴으로써 표면 Al 성분을 감소시키는 역할을 하고 또한 기공이 많은 산화층으로부터 소재중의 N 성분의 외부확산을 용이하게 하여 이후 2차 재결정형성시 임상장벽제 역할은 하는 Al과 N 성분의 역할을 감소시킨다.

또한 수분에 의한 소재표면의 과잉 FeO의 산화층 형성은 유리질 피막형성반응인 MgO와 소재중의 SiO_2 와의 결합반응의 방해막으로 작용하여 균일한 포스테라이트 생성을 방해하므로 표면품질악화의 요인으로 작용하고 있다.

따라서 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명에서 제시한 저활성급의 MgO를 사용하면 소둔분리제 도포공정에서 $Mg(OH)_2$ 로의 수화가 거의 없어서 이후 고온소둔에서의 휘발수분이 거의 없고, 따라서 위와 같은 산화층 형성에 의한 자성 및 피막형성의 악요인을 없애는데 효과가 크고, 특히 Al 조성이 0.010~0.020% 정도의 저 Al 성분계에서도 표면에서의 산화 및 확산반응을 억제할 수 있어서 정상적인 Al 성분계에서와 거의 동등한 자기적 특성을 얻을 수 있을뿐만 아니라 절연피막형성에도 과잉의 산화피막을 형성치 않기 때문에 우수한 표면품질을 갖는 고자속밀도 방향성 전기강판을 제조할 수 있다.

상기한, 본 발명의 저활성 MgO에 공지의 기술인 TiO_2 나 B화합물인 H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$ 등의 보조제를 혼합사용하여도 기존 고풍성 MgO 사용시보다 우수한 품질의 제품을 얻을 수 있다.

상기 TiO_2 는 유리질 피막의 형상을 균일하게 형성하도록 도움을 주는 성분이지만, 그 첨가량이 5.0% 이상이 되는 경우에는 TiO

$_2$ 가 고온소둔시 많은 산소를 방출하여 포스테라이트의 피막형성이 불안정하게 되므로 상기 TiO_2 의 첨가량은 5.0% 이하로 한정하는 것이 바람직하다.

상기 H_3BO_3 나 $Na_2B_4O_7$ 등의 B화합물은 도포조성물의 도포특성을 향상시키는 성분이지만, 그 첨가량이 0.5% 이하로 한정하는 것이 바람직하다.

여기서 MgO의 구연산활성화도 범위의 한정은 최소 100초이하에서는 기존 고풍성 MgO 사용시의 문제점이 그대로 나타날 수 있고, 또 200초 이상의 범위에서는 도포작업시 작업성 악화와 전체적으로 생성된 피막이 얇아질 수 있으므로 본 발명의 범위에서 제외한다.

또한 규소강의 Al 성분의 한정은 저 Al시 자성향상과 정상조성시 표면품질의 향상이 가능하므로 특별히 Al 성분계의 한정은 하지

않는다.

이하 실시예를 통하여 설명하기로 한다.

[실시예 1] 본 실시예에 사용된 고자속밀도급 방향성 전기강판의 초기규소강성분은 하기 표 1과 같다.

[표 1]

비율	무게%						
	S	C	Mn	P	S	Si	Al
1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

공지의 기술을 이용 열간압연, 냉간압연을 거쳐 제조한 0.30mm 두께의 상기 표 1의 1번 성분의 탈탄소둔판에 소둔분리제 도포시 통상 제조사에서 사용하는 구연산활성화도 57초의 고효성 MgO와 4종의 저활성 MgO를 중량%로, MgO : 100%, TiO

$_2$: 3%, H_3BO_3 : 0.5%의 배합비가 되도록 조성하고, 이 조성물을 물 600%에 혼합시켜서 탈탄소둔판에 도포, 680℃에서 15초간 건조후, 1200℃, 25% N

$_2$ +75% H_2 및 H_2 분위기 가스하에서 20시간 고온소둔을 행하였다.

이후, 형성된 유리질 절연피막의 특성과 자기적특성을 조사하여 하기표 2에 나타내었다.

여기서 절연치는 ASTM A 717-15에 따른 Franklin 값을 Amp.로, 표면조도는 0.08 μ m하에서의 Ra값을 μ m로, 밀착성은 180℃ 글라스 피막박리가 없는 최저 직경을 mm ϕ 로 나타내었고, 자기적특성은 자속밀도 B10값을 Tesla, 철손값은 W17/50에서의 값 Watt/kg으로 나타내었다.

[표 2]

구분	MgO의 활성화도	자기적특성		표면품질 특성		
		자속밀도 B10 (Tema)	철손 W17/50 (W/kg)	밀착성 (Amp)	표면조도 (μ m)	밀착성 (mm ϕ)
비교제 a	57	1.916	1.14	0.533	0.23	35
1	108	1.921	1.09	0.391	1.21	30
2	151	1.923	1.08	0.315	0.19	25
3	173	1.919	1.08	1.331	0.19	25
b	243	1.919	1.11	0.041	0.22	30
c	334	1.920	1.11	0.509	0.27	30

상기 표 2에 나타난 바와 같이 통상 사용중인 비교제(a)(57초)는 자기적 특성은 비교적 우수하나 표면품질 즉 절연성, 밀착성등이 불량하지만 MgO의 활성화도가 각각 108, 151, 173초인 발명제(1~3)는 자기적 특성이 비교제(a)에 비하여 자속밀도값이 다소 높고 철손 값이 다소 낮아서 조금 우수하지만, 절연값이 낮아 절연저항이 양호하고 표면조도가 미려하여 밀착성도 극히 우수하다.

그러나, MgO의 활성화도가 200초 이상인 비교제(b, c)의 경우에는 표면품질특성이 도리어 악화됨을 알 수 있다.

[실시예 2] 상기 표 1의 1번시편 즉 Al 조성이 비교적 낮은 것의 탈탄소둔판에 실시예 1과 동일하게 소둔분리제로 5종의 MgO를 물에 혼합한 조성물을 도포하고, 고온소둔을 실시한 후 자기적 특성과 표면품질특성을 측정하고 그 결과물 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3]

구분 시편		MgO의 용해도	자기특성		표면품질 특성		
			저속밀도 B10 (Teda)	박은 W1750 (W/kg)	절연성 (Amp)	표면조도 (μm)	밀착성 (mm ϕ)
비교재 d		57	1.853	1.26	0.497	0.22	25
발 명	4	108	1.888	1.14	0.227	0.19	25
비 교 재	5	151	1.915	1.10	0.302	0.18	25
비 교 재	6	173	1.886	1.13	0.213	0.18	25
비 교 재	e	243	1.874	1.38	0.365	0.23	30
비 교 재	f	334	1.861	1.22	0.413	0.25	35

상기 표 3에 나타난 바와같이, 통상 사용중인 비교재(d)(57초)는 자기적 특성에서 B10값이 1.853으로 고자속밀도의 기준이 되는 1.88에 비하여 낮지만, MgO의 활성화도가 각각 108, 151, 173초인 발명재(4~6)의 경우에는 모두 1.88Tesla를 넘어서 고자속밀도 제품으로서의 가치가 있으며, 또한 철손값도 낮아서 자기적 손실이 적은 제품을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

그러나, 200초이상의 MgO를 사용하는 비교재(e, f)의 경우에는 자기적 특성의 향상이 적용을 알 수 있다.

한편, 이때의 표면품질특성을 살펴보면 본 발명재(4~6)는 전술한 표 2에서와 동일하게 절연성, 표면조도 및 밀착성이 비교재(d-f)에 비하여 우수함을 알 수 있다.

상술한 바와같이, 본 발명에 부합되는 구연산활성화도 100~200초의 저활성 MgO를 고자속밀도 방향성 전기강판의 탈탄소분판에 도포함으로써 표면품질이 우수한 고자속밀도 방향성 전기강판을 얻는 것이 가능하고 또한, Al 조성이 비교적 낮은 경우에도 자기적 특성이 정상성분계에 비하여 손색없는 고자속밀도급 방향성 전기강판의 제조가 가능하다.

(57)청구의 범위

청구항1

중량%로, Si : 2.8~3.2%, Mn : 0.040~0.120%, S : 0.010~0.030%, N : 0.005~0.020%, Al : 0.010~0.050%, C : 0.020~0.150% 및 잔부 Fe 및 기타 불가피하게 함유되는 불순물로 조성된 규소강을 통상의 방법에 의해 열간압연 및 냉간압연을 거쳐 탈탄소분판 탈탄소분판에 도포되며, 그 조성이 MgO의 구연산활성화도가 100~200초인 저활성의 MgO 단독 또는 여기에 5.0% 이하의 P_{10}

P_{20} 및 0.5% 이하의 B화합물등을 보조제로서 단독 또는 복합적으로 첨가하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 고자속밀도 방향성 전기강판의 소둔분리도포제.